

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
11 juillet 2002 (11.07.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/053683 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C10G 27/12

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/04090

(22) Date de dépôt international :  
20 décembre 2001 (20.12.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/17196 28 décembre 2000 (28.12.2000) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : TOTAL  
RAFFINAGE DISTRIBUTION S.A. [FR/FR]; Tour To-  
tal, 24, Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : DA SILVA,  
Pédro [FR/FR]; 77, rue gabriel Péri, F-76600 Le Havre  
(FR). PAYEN, Edmond [FR/FR]; 12 bis, rue de Bavay,  
F-59144 Jenlain (FR). CARRIAT, Jean-Yves [BE/BE];  
105, avenue Leopold Wiener, B-1170 Bruxelles (BE). BIS-  
SON, Marc [FR/FR]; 3, rue des Gambettes, F-76700 Gain-  
neville (FR).

(74) Mandataire : CABINET JOLLY; 54, rue de Clichy,  
F-75009 Paris (FR).

**Déclaration en vertu de la règle 4.17 :**

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US  
seulement*

**Publiée :**

— *avec rapport de recherche internationale*  
— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues*

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abrégiactions" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.*

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR DESULPHURISING HYDROCARBONS CONTAINING THIOPHENE DERIVA-  
TIVES

(54) Titre : PROCEDE ET DISPOSITIF DE DESULFURATION D'HYDROCARBURES CHARGES EN DERIVES THIOPHE-  
NIQUES

(57) Abstract: The invention relates to a selective desulphurisation method for thiophene derivatives contained in the hydrocarbons emitted from the distillation of crude oil, refined or not, consisting in oxidising the atoms of thiophene sulphur in sulphone in the presence of an oxidising agent and separating the sulphonated compounds from said hydrocarbons. This inventive method comprises at least one first stage involving the oxidation/absorption by heterogeneous catalysis of the sulphurous compounds in an organic environment, at a temperature of at least 40°C, at atmospheric pressure in the presence of an organic oxidiser from the family of peroxides and peracids, in the presence of a catalyst having a specific surface area greater than 100m<sup>2</sup>/g and a porosity varying from 0.2 to 4ml/g, and a second stage wherein the used catalyst is regenerated.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de désulfuration sélective des dérivés thiophéniques contenus dans les hydrocarbures issus de la distillation du pétrole brut, raffinés ou non, consistant à oxyder les atomes de soufre thiophénique en sulfone en présence d'un agent oxydant et à séparer les composés sulfonés des dits hydrocarbures. Selon l'invention, ce procédé comprend au moins une première étape d'oxydation/adsorption par catalyse hétérogène des composés soufrés en milieu organique, à une température d'au moins 40 °C, à pression atmosphérique en présence d'un oxydant organique de la famille des peroxydes et des peracides, en présence d'un catalyseur de surface spécifique supérieure à 100m<sup>2</sup>/g et de porosité variant de 0,2 à 4 ml/g, et une seconde étape de régénération du catalyseur usé. Pas de figure d'abrégé.

BEST AVAILABLE COPY

PROCEDE ET DISPOSITIF DE DESULFURATION  
D'HYDROCARBURES CHARGES EN DERIVES THIOPHENIQUES.

5 La présente invention concerne un procédé et un dispositif de désulfuration d'hydrocarbures, en particulier de désulfuration des bases de carburants pour les gazoles, les kérosènes et les essences. Il concerne en particulier la désulfuration des bases de carburants chargées en composés dibenzothiophéniques.

10 La présence de soufre dans les carburants constitue un problème considéré aujourd'hui comme majeur pour l'environnement. En effet, par combustion, le soufre est converti en divers oxydes de soufre, qui peuvent se transformer en acides contribuant ainsi à la formation de pluies acides.

Généralement, les raffineries utilisent des procédés d'hydrodésulfuration catalytique pour abaisser la teneur en soufre des carburants.

15 Ainsi, les gazoles issus directement de la distillation sont hydrotraités entre 300 et 400 °C, sous une pression d'hydrogène variant entre 30 et 100 bars (30 à 100.10<sup>5</sup>Pa), en présence d'un catalyseur disposé en lit fixe et constitué de sulfures de métaux des groupes VIb et VIII déposés sur alumine, par exemple des sulfures de cobalt et de molybdène ou des sulfures de nickel et de molybdène. Compte tenu des  
20 conditions opératoires et de la consommation d'hydrogène, ces procédés peuvent être coûteux en investissement et en fonctionnement, en particulier si l'on cherche à produire des carburants à très basse teneur en soufre. Ainsi, pour désulfurer un carburant contenant initialement 1 % en poids de soufre, jusqu'à une teneur en soufre comprise entre 0,05 et 0,005 % en poids, la taille du réacteur peut être multipliée par 4 et la quantité d'hydrogène nécessaire à la réaction doit être augmentée d'environ 20%. Il est particulièrement difficile, par de tels procédés,  
25 d'éliminer des traces de soufre, surtout si le soufre appartient à des molécules réfractaires comme le dibenzothiophène alkylé en position 4, ou 4 et 6.  
30

Dans certains pays comme la Suède, les Etats Unis, notamment en Californie, et d'autres, la teneur en soufre total des gazoles est déjà limitée à 0,005 % en poids. Cette limitation pourrait se

généraliser à terme dans les pays de l'OCDE. Pour l'Europe, cet objectif de 0,005 % en poids de soufre totale devrait être atteint en 2005.

5 Contrairement aux gazoles, les essences ne proviennent pas seulement de la distillation directe du pétrole brut, ces essences étant alors faiblement soufrées, mais peuvent également être obtenues par plusieurs procédés tels que le réformage des naphthas, l'isomérisation des naphthas légers, l'alkylation des butane ou propane produisant l'isooctane, la méthylation de l'isobutène et le craquage catalytique des distillats sous vide ou des résidus atmosphériques. En particulier, 10 le craquage catalytique fournit entre 20 et 60 % en poids de l'essence finale. Or ces essences contiennent jusqu'à 0,1% en poids de soufre. Il est donc courant de désulfurer les essences issues du craquage catalytique par des procédés semblables à ceux décrits pour l'hydrodésulfuration des gazoles, pour lesquels les conditions 15 opératoires sont plus sévères en pression d'hydrogène, vitesse spatiale et température. Ces procédés, bien que coûteux, ne permettent pourtant pas d'atteindre de façon classique des teneurs en soufre total, dans ces essences de craquage, comprises entre 0,005 et 0,03 % en poids. Bien que, pour réduire cette teneur en soufre, les raffineurs aient 20 imaginé d'ajouter au catalyseur de craquage des additifs décomposant les composés soufrés se formant au cours du procédé, notamment des mercaptans et des sulfures, ces additifs n'ont qu'un effet limité, voire nul, sur les dérivés benzothiophéniques, même lorsque les mercaptans et les sulfures ont été éliminés avant craquage.

25 Dans le cas des essences de craquage catalytique génératrices de soufre dans les essences, l'hydrodésulfuration est non seulement inefficace vis-à-vis des composés thiophéniques, mais elle est aussi destructrice vis-à-vis de l'indice d'octane de l'essence. En effet, au cours de la réaction d'hydrodésulfuration, il y a hydrogénation partielle des 30 oléfines contenues dans ces essences de craquage, leur disparition se traduisant par une baisse de l'indice d'octane de l'essence et donc une détérioration de la qualité de l'essence. Pour compenser cette perte, il est possible d'introduire d'autres constituants pour améliorer cet indice ou de retraiter l'essence en elle-même pour augmenter cet indice. 35 L'ajout d'additif ou le retraitement en vue d'améliorer la qualité de l'essence grève d'autant son prix de revient, et il est donc avantageux de disposer d'un procédé de traitement permettant d'éliminer directement

les composés soufrés réfractaires, comme les dérivés benzothiophéniques, en limitant l'utilisation d'hydrogène.

Des procédés d'oxydation sélective des composés soufrés font partie des procédés de traitement susceptibles d'atteindre ce but. Parmi les méthodes et procédés développés pour réduire la quantité de soufre présent dans les carburants sous forme de dérivés du thiophène, l'oxydation par des peroxydes organiques, des hydroperoxydes organiques, le peroxyde d'hydrogène et des peracides organiques, a été envisagée soit sans catalyseur, soit par catalyse homogène en présence de catalyseurs à base de composés organométalliques ou d'oxydes métalliques en phase aqueuse (voir US 3 668 117, US 3 565 793, EP 0 565 324 et les publications de T.A. KOCH, K.R. KRAUSE, L. EMANZER, H. MEHDIZADEH, J.M. ODOM, S.K. SENGUPTA, New J. Chem., 1996, 20, 163-173 et de F.M. COLLINS, A.R. LUCY, C. SHARP, J. of Molecular Catalysis A : Chemical 117 (1997) 397-403).

Pour les procédés mettant en oeuvre des catalyseurs métalliques à base de molybdène et de tungstène en présence de peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse (catalyse hétérogène), on opère à des températures supérieures à 60 °C et il y a surconsommation de peroxyde d'hydrogène, une partie de cet oxydant étant décomposée par le catalyseur utilisé. Les peracides utilisés, oxydants très puissants, obtenus par réaction de peroxyde d'hydrogène et d'un acide carboxylique tel que l'acide formique ou l'acide acétique, sont généralement moins efficaces que le peroxyde d'hydrogène et moins sélectifs vis-à-vis des composés soufrés et peuvent oxyder notamment les oléfines.

D'autres procédés d'oxydésulfuration en milieu organique ont été proposés : ils consistent à mettre en contact sous forme de poudre des oxydes métalliques ou à former des composés métalliques comportant des groupements peroxy en solutions aqueuses ou organiques avec les hydrocarbures contenant ces composés soufrés réfractaires, en présence ou non de peroxydes organiques ou aqueux, ceux-ci étant introduits avec un solvant type alcool ou dans l'eau (voir US 3 816 301, US 4 956 578, US 5 958 224).

Un autre procédé, décrit dans le brevet US 3 945 914, consiste à produire une matière hydrocarbonée désulfurée en trois étapes de traitement. La première étape consiste à oxyder au moins

partiellement les composés soufrés par mise en contact avec des peroxydes, en présence de catalyseurs métalliques contenant des métaux du groupe comprenant le titane, le zirconium, le molybdène, le tungstène, le vanadium, le tantale, le chrome et leurs mélanges, sous forme liquide ou solide éventuellement supportée, les supports n'étant pas essentiels pour la réaction. La deuxième étape consiste à mettre en contact la matière hydrocarbonée contenant ces composés oxydés avec un autre composant métallique, oxyde ou peroxyde métallique (métaux du groupe comprenant le nickel, le molybdène, le cobalt, le tungstène, le fer, le zinc, le vanadium, le cuivre, le manganèse, le mercure et leurs mélanges), à une température variant de 250 à 730°C, sous pression d'hydrogène. La troisième étape consiste à récupérer la matière hydrocarbonée désulfurée

Dans toutes ces méthodes et procédés, on transforme les dérivés du thiophène en leur forme sulfonée et/ou sulfonique. Cependant, pour certains de ces composés, même si on travaille à forte température, la réaction est relativement lente et la conversion totale n'est pas atteinte en moins d'une heure, sinon en utilisant de très fortes concentrations d'oxydant, souvent très supérieures aux quantités nécessaires à l'oxydation des dérivés soufrés. Dans d'autres cas, il est possible de travailler en plusieurs étapes, mais qui sont coûteuses en temps et en suivi d'unité.

La présente invention vise donc à proposer un procédé de désulfuration des hydrocarbures, notamment de ceux utilisés comme bases de carburants contenant des dérivés thiophéniques, sans diminution de l'indice du nombre d'octane ou du nombre de cétane, parfois même avec augmentation de ces indices. Elle concerne particulièrement le traitement de finition des gazoles hydrotraités, des kérosènes et des essences de craquage catalytique, fortement concentrés en dérivés thiophéniques réfractaires aux hydrogénations.

L'invention vise en outre à proposer un tel procédé qui permette d'atteindre des niveaux d'oxydation identiques, sinon supérieurs, aux procédés connus; tout en limitant les temps de réaction et de séparation des composés soufrés oxydés des hydrocarbures désulfurés.

La présente invention a donc pour objet un procédé de désulfuration sélective des composés thiophéniques contenus dans les

hydrocarbures issus de la distillation du pétrole brut, raffinés ou non, consistant à oxyder les atomes de soufre thiophénique en sulfones en présence d'un agent oxydant et d'un catalyseur, et à séparer les composés sulfonés obtenus des dits hydrocarbures, ce procédé étant

5 caractérisé en ce qu'il comprend au moins une première étape d'oxydation/adsorption par catalyse hétérogène des composés soufrés, en milieu organique, à une température d'au moins 40°C, en présence d'un oxydant organique de la famille des peroxydes et des peracides et

10 en présence d'un catalyseur de surface spécifique supérieure à 100 m<sup>2</sup>/g et de porosité variant de 0,2 à 4 ml/g, et une deuxième étape de régénération du catalyseur usé, l'étape de régénération succédant toujours à l'étape d'oxydation/adsorption.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par dérivés du thiophène les composés benzothiophéniques, polybenzothiophéniques et leurs dérivés alkylés, parmi lesquels les

15 alkyldibenzothiophènes, particulièrement réfractaires aux procédés de conversion usuellement utilisés par les raffineurs.

Le procédé selon l'invention présente l'avantage, d'une part, d'assurer à pression atmosphérique une oxydation de la totalité du soufre contenu dans les hydrocarbures et plus sélectivement une

20 conversion des dérivés thiophéniques en sulfones, et cela dans le cadre d'un procédé industriel simple, et, d'autre part, d'adsorber simultanément ces composés sulfoxydés sur le catalyseur. En effet, la séparation des hydrocarbures de la majeure partie des sulfones et sulfoxydes formés est immédiate, ces dernières se retrouvant sous

25 forme solide déposés sur le catalyseur ou sous forme de dépôt filtrable par des moyens connus en soi, dans les hydrocarbures traités. Ce catalyseur, sur lequel ont été absorbés ces composés sulfoxydés, constitue le "catalyseur usé". On peut extraire les sulfones éventuellement dissous dans les hydrocarbures traités. Par ailleurs,

30 cette oxydation/adsorption n'a aucun effet sur les oléfines, ce qui ne modifie pas, dans les essences de craquage catalytique, l'indice d'octane, ni la teneur en composés aromatiques non soufrés. Le procédé d'oxydation selon l'invention améliore en outre le nombre de cétane des

35 gazoles.

Sans être limité par une théorie, il est apparu que plus la surface spécifique du catalyseur est importante, plus celui-ci est actif

longtemps. De plus, les composés de type sulfones et sulfoxydés ayant un caractère fortement polaire, ils sont maintenus en surface de catalyseur, probablement au niveau des sites acides du Lewis du catalyseur. De même, plus la taille des pores est importante, moins les pores du catalyseur risquent de se boucher rapidement, et plus la longévité du catalyseur au cours du cycle d'oxydation est assurée. Pour la présente invention, il s'agit de sélectionner le catalyseur qui présente le meilleur compromis en surface spécifique et en taille des pores pour obtenir une activité suffisante et cela le plus longtemps possible pour être le plus efficace en oxydation/adsorption.

Lorsque le procédé est mis en oeuvre en continu de façon intermittente, les étapes d'oxydation/adsorption et de régénération peuvent être réalisées dans un même réacteur ou simultanément dans des réacteurs disposés en parallèle et fonctionnant alternativement pour l'une ou l'autre des étapes en lit fixe, ou encore dans au moins deux réacteurs à lit mobile raccordés l'un à l'autre par le lit catalytique, l'un étant dédié à l'oxydation/adsorption, l'autre à la régénération.

En lit fixe, le premier réacteur contenant un lit fixe de catalyseur reçoit les flux d'hydrocarbures et d'oxydant et le second reçoit, pour la régénération du catalyseur, des effluents liquides, par exemple un solvant de lavage, ou des effluents gazeux oxydants, comme l'air ou un mélange air/N<sub>2</sub>, la température du lit catalytique étant relevée. Ces réacteurs changent de fonction, lorsque l'efficacité du catalyseur dans le réacteur d'oxydation/adsorption n'est plus suffisante en oxydation et/ou adsorption.

En lit mobile, les hydrocarbures sont amenés dans le premier réacteur où a lieu l'oxydation, le catalyseur étant progressivement poussé vers le deuxième réacteur, où il est régénéré avant d'être renvoyé dans le réacteur d'oxydation/adsorption. Les réacteurs à lits mobiles, bien connus notamment dans le domaine du réformage, peuvent être utilisés dans ce dispositif. Dans ce mode de réalisation, on utilise un troisième réacteur, disposé entre les deux premiers réacteurs et permettant d'éliminer les hydrocarbures du catalyseur usagé avant de le laver ou d'effectuer la combustion des composés sulfones et sulfoxydés piégés.

Les catalyseurs utilisés selon la présente invention sont choisis parmi les supports du groupe constitué par les silices, les

alumine, les zircons, les aluminosilicates amorphes ou cristallins, les aluminophosphates, les solides mésoporeux siliciques et silicoaluminés, les charbons actifs et les argiles, ces supports étant utilisés seuls ou en mélange. Dans les catalyseurs de l'invention, ces supports peuvent être  
5 utilisés avantageusement comme supports de métaux du groupe constitué par le titane, le zirconium, le vanadium, le chrome, le molybdène, le fer, le manganèse, le cérium et le tungstène, ces métaux sous forme d'oxydes pouvant être introduits dans le réseau du support ou déposés en surface du support. En effet, on a constaté un effet  
10 synergique du métal avec le support, c'est-à-dire une augmentation inattendue de l'activité du catalyseur au regard de l'oxydation des composés thiophéniques et, parallèlement, une augmentation du piégeage des composés sulfones et sulfoxydes dans les pores du catalyseur, sans qu'aucun d'eux soit désorbé ultérieurement.

15 Dans le procédé selon l'invention, le catalyseur contient de 0 à 30% en poids de métal sous forme d'oxyde sur au moins un support. De préférence, le catalyseur contient de 0 à 20% de métal sous forme d'oxyde.

20 Parmi les supports constitués d'oxydes réfractaires on préfère les alumines gamma, les silices, les solides mésoporeux siliciques et silicoaluminés.

25 Parmi les catalyseurs supportés, on préfère les catalyseurs contenant du tungstène ou du titane sous forme d'oxyde déposé sur un support ou introduit dans le réseau, ce support étant choisi parmi les silices, les alumines et les aluminosilicates, seuls ou en mélange.

Dans un mode préféré de mise en œuvre du procédé, le rapport molaire oxydant/ soufre total contenu dans les hydrocarbures est compris entre 2 et 20, et de préférence entre 2 et 6.

30 Selon l'invention, les oxydants sont choisis parmi les composés de formule générale  $R_1OOR_2$ , dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  sont identiques ou différents, choisis parmi l'hydrogène, les groupements alkyle linéaires ou ramifiés, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone et les groupements aryle ou alkylaryle dont le motif aryle est éventuellement substitué par des groupements alkyle,  $R_1$  et  $R_2$  ne  
35 pouvant être simultanément l'hydrogène.

Dans un mode préféré, l'oxydant de formule  $R_1OOR_2$  est choisi dans le groupe constitué par le tertibutyl hydroperoxyde et le ditertibutylperoxyde.

5 D'autres oxydants de l'invention, les peracides de formule  $R_3COOOH$ , sont choisis tels que  $R_3$  est l'hydrogène ou un groupement alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 30 atomes de carbone. Ils sont choisis de préférence dans le groupe constitué par l'acide peracétique, l'acide performique et l'acide perbenzoïque.

10 Dans le procédé de l'invention, l'étape de régénération du catalyseur consiste à éliminer par lavage ou par combustion les dépôts formés.

15 Pour le lavage, on utilise un solvant de préférence polaire du groupe constitué par l'eau, les alcanols linéaires ou ramifiés comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, seuls ou en mélange avec de l'eau, les alkylnitriles comprenant de 1 à 6 atomes de carbone. L'eau, l'acétonitrile, le méthanol et leurs mélanges sont préférés.

20 Par combustion, le catalyseur est amené à une température d'au plus  $800^{\circ}C$ , de préférence à une température inférieure ou égale à  $650^{\circ}C$ , sous une pression variant de  $10^5 Pa$  à  $10^6 Pa$ , et de préférence de  $10^5 Pa$  à  $2 \cdot 10^5 Pa$ , en présence d'un gaz oxydant. On entend par gaz oxydant l'oxygène pur et tous les mélanges de gaz contenant de l'oxygène, notamment les mélanges d'oxygène et d'azote et l'air lui-même. La quantité d'oxygène dans l'azote est ajustée de façon à limiter la formation de vapeur d'eau, une quantité de vapeur d'eau trop  
25 importante ayant comme effet secondaire de modifier la structure des pores du catalyseur avec diminution de leur volume, notamment lorsqu'il contient comme support des aluminosilicates cristallins tels que les zéolithes ou les aluminophosphates. Cet ajustement permet en outre de contrôler les variations de température liées à l'exothermicité  
30 de la combustion.

35 Un deuxième objet de l'invention est un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé défini ci-dessus, ce dispositif comprenant au moins un premier réacteur contenant un catalyseur d'oxydation et comportant des conduites d'arrivée des hydrocarbures et de l'oxydant et une conduite de sortie des hydrocarbures désulfurés, et éventuellement un deuxième réacteur comprenant des conduites d'arrivée de solvant ou de gaz oxydant du catalyseur, en vue de régénérer celui-ci, et une

conduite de sortie des gaz de combustion. Par gaz oxydant, on entend ici les mélanges oxygène/air, air/azote et oxygène/azote.

Lorsque le dispositif comprend deux réacteurs, les réacteurs peuvent fonctionner en lit fixe ou en lit mobile.

5 Un troisième objet de l'invention est l'application du procédé défini ci-dessus au traitement spécifique de finition des essences issues du craquage catalytique ou encore au traitement des gazoles ayant été préalablement hydrotraités et des kérosènes, pour une meilleure économie du procédé.

10 L'invention va être décrite ci-après plus en détail en référence aux dessins annexés. Sur ces dessins :

La figure 1 est un schéma d'un dispositif à deux réacteurs fonctionnant alternativement en oxydation et en régénération du catalyseur ;

15 La figure 2 est un schéma d'un dispositif comprenant deux réacteurs à lit mobile, le premier correspondant à l'étape d'oxydation, le second à l'étape de régénération du catalyseur, un conduite de retour du catalyseur régénéré étant adjointe au système ;

20 Les figures 3-1 et 3-2 représentent des courbes illustrant la teneur en soufre total, en fonction du temps, des hydrocarbures traités selon l'invention dans l'Exemple III ci-après.

25 Le dispositif de la figure 1 comprend deux réacteurs 1 et 2 chargés avec un catalyseur disposé en lit fixe. Lorsque le réacteur 1 fonctionne en oxydation et que le réacteur 2 fonctionne en régénération, la conduite 3 amène au réacteur 1 la charge hydrocarbonée soufrée, dans laquelle a été introduit l'oxydant via la conduite 4, la vanne trois voies 6a et la conduite 8a. Le flux d'hydrocarbures désulfurés sort du réacteur 1 par la conduite 9a et rejoint la conduite 10a d'évacuation des hydrocarbures désulfurés via la vanne trois voies 7a.

30 Parallèlement, la conduite 5 amène au réacteur 2 soit un solvant approprié, soit un gaz oxydant, via la vanne trois voies 6b et la conduite 8b. Lorsque le réacteur fonctionne en combustion, la température du lit catalytique est maintenue à 500°C. Le solvant contenant les sulfones récupérés sur le catalyseur ou les gaz de combustion, SO<sub>2</sub>, CO et CO<sub>2</sub> principalement, sont évacués via la

conduite 9**b**, la vanne trois voies 7**b** et la conduite 11**b** dans la conduite 11**a**.

Lorsque la régénération du catalyseur est faite et que l'activité du catalyseur du réacteur 1 devient insuffisante, il y a permutation de la fonction des deux réacteurs. Ainsi, Le mélange hydrocarbures/oxydant emprunte la conduite 3**a** et la vanne 6**b** pour entrer dans le réacteur 2. Les hydrocarbures désulfurés sont évacués par la conduite 9**b** et sont dirigés vers la conduite d'évacuation 10**a** via la vanne 7**b** et la conduite 10**b**.

Parallèlement, le solvant ou le gaz oxydant arrivant par la conduite 5 est dirigé dans le réacteur 1 via la conduite 3**a**, la vanne 6**a** et la conduite 8**a**. Le solvant ou les gaz d'oxydation sont ramenés dans la conduite d'évacuation 11**a** via la conduite 9**a** et la vanne 7**a**.

Les vannes 6**a**, 6**b**, 7**a** et 7**b** peuvent être permutées selon un processus commun pour permettre la circulation des flux proposés.

On peut placer avantageusement sur l'une des conduites 9**a** ou 9**b**, ou encore 10**a** ou 10**b**, un filtre pour récupérer les sulfones solides formés au cours de l'oxydation, qui restent en suspension dans les hydrocarbures. On peut avantageusement rajouter sur ces mêmes conduites, en aval de ces filtres, des pièges à soufre équipés d'absorbants de type silice ou alumine activée, pour piéger les sulfones encore dissous dans les hydrocarbures traités.

Le dispositif de la figure 2 comprend deux réacteurs 20**a** et 20**b**, disposés en série, contenant chacun un lit mobile de catalyseur, le réacteur 20**a** fonctionnant en mode oxydation et le réacteur 20**b** fonctionnant en mode régénératif, et un dispositif de propulsion 30 permettant le retour du catalyseur du réacteur 20**b** au réacteur 20**a**.

Les hydrocarbures sont amenés par la conduite 40 dans le réacteur 20**a**, après avoir été dopés par l'oxydant via la conduite 50. Par exemple, le réacteur 20**a** peut être choisi parmi les réacteurs à entonnoirs, le lit mobile du catalyseur se mouvant par gravité vers la partie inférieure du réacteur. Ainsi, tandis que les hydrocarbures désulfurés sont évacués par la conduite 60, le catalyseur est poussé par gravité dans le réacteur 20**b** par la conduite 70. On introduit le solvant ou le gaz de combustion via la voie 80 dans le réacteur 20**b**. Pour effectuer la régénération par combustion, la température est augmentée

et maintenue à 500°C. Le solvant chargé en sulfones ou les gaz de combustion sont évacués par la conduite 100.

Comme, généralement, ces lits mobiles fonctionnent de façon intermittente, le catalyseur ne se déplaçant pas en continu, il est avantageux de disposer sur le réacteur 20<sub>b</sub> une purge de solvant ou d'azote permettant l'élimination des hydrocarbures avant lavage, et/ou l'élimination des gaz de combustion par stripping à l'azote.

En sortie du réacteur 20<sub>b</sub>, le catalyseur régénéré est conduit via la conduite 110 vers le dispositif 30. Ce dispositif peut être un dispositif à propulsion par gaz sous pression ou une vis sans fin. Il ramène le catalyseur régénéré via la conduite 120 vers le réacteur 20<sub>a</sub>.

Dans certains modes de réalisation particuliers de ces réacteurs mobiles, les réacteurs 20<sub>a</sub> et 20<sub>b</sub> peuvent faire partie d'une même unité présentant deux étages séparés.

Les exemples ci-après visent à illustrer l'efficacité du procédé de l'invention, sans en limiter la portée.

#### EXEMPLE I

Le présent exemple vise à décrire l'efficacité du procédé selon l'invention au regard de l'élimination des dérivés du dibenzothiophène présents dans les bases pour carburants partiellement désulfurées.

Les échantillons de catalyseurs utilisés sont de deux types, les catalyseurs formés d'un seul support et ceux auxquels sont combinés un ou plusieurs métaux déposés par imprégnation. Le Tableau 1 ci-après donne les caractéristiques de surface spécifique et de porosité de chacun d'entre eux.

TABLEAU I

Echantillon de catalyseur	Nature du support	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Taille des pores (Angströms)	Oxydes métalliques
C <sub>1</sub>	SiO <sub>2</sub>	160	252	-
C <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	140	300	WO <sub>3</sub>
C <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gamma	245	104	WO <sub>3</sub>
C <sub>4</sub>	Zéolithe bêta	470	30	TiO <sub>2</sub>
C <sub>5</sub>	Mésoporeux	1000	85	
C <sub>6</sub>	Mésoporeux	830	70	MoO <sub>3</sub>
C <sub>7</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> γ	210	95	WO <sub>3</sub>

Les catalyseurs C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> et C<sub>6</sub>, ont été obtenus par imprégnation par voie humide d'un sel métallique, respectivement le métatungstate d'ammonium et l'hexamolybdate d'ammonium, à une teneur de 140 mg de métal par gramme de support, puis séchés et enfin calcinés à une température de 500°C.

Le catalyseur C<sub>4</sub> a été obtenu par traitement d'une zéolithe bêta au titane du commerce selon la procédure décrite dans le brevet EP 0 842 114.

Pour tester l'activité de ces catalyseurs en oxydation en fonction du temps, on a introduit dans un micropilote de 150 ml 20 ml de catalyseur. On fait circuler sur le catalyseur une charge de distillats moyens après hydrotraitement, contenant 212 ppm de soufre résiduel réfractaire à l'hydrotraitement, dopée par 1800 ppm de tertibutyl hydroperoxyde (tBHP), à une vitesse spatiale horaire (VVH) de 1h<sup>-1</sup>, sous pression atmosphérique, à une température de 70°C. Des échantillons sont prélevés régulièrement au cours de l'oxydation pour mesurer l'activité du catalyseur dans le temps. Un échantillon comparatif appelé T<sub>1</sub>, correspondant à l'utilisation de catalyseur seul sans peroxyde, est également suivi.

Dans le Tableau II ci-dessous sont donnés les résultats d'efficacité de ces catalyseurs au cours du temps.

TABLEAU II

Echantillon	Catalyseur	Soufre total (ppm) après différentes périodes de fonctionnement.			
		2h	4h	5 h	6h
T <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	121	185	196	202
X <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	49	46	48	49
X <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	28	14	9	16
X <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>	30	28	23	27
X <sub>4</sub>	C <sub>4</sub>	18	16	11	11
X <sub>5</sub>	C <sub>5</sub>	35	32	38	35
X <sub>6</sub>	C <sub>6</sub>	23	20	17	22
X <sub>7</sub>	C <sub>7</sub>	34	31	25	31

Au bout de deux heures de fonctionnement, ces résultats confirment que, hormis l'effet dû à la nature du catalyseur, plus la taille des pores du catalyseur et la surface spécifique sont élevées, plus la teneur en soufre des hydrocarbures traités est basse. On constate en outre que l'activité du catalyseur augmente, lorsqu'il est constitué d'un oxyde métallique avec support. Par contre, au bout de 24 heures, quel que soit le catalyseur, on observe une légère augmentation de la teneur en soufre des hydrocarbures désulfurés, qui peut correspondre à un début de bouchage des pores du catalyseur, les sulfones et sulfoxydes s'y fixant.

Par ce procédé, il est clair que le choix d'un catalyseur pour le procédé de l'invention est le résultat d'un compromis entre la nature du catalyseur, sa surface spécifique et la taille des pores de celui-ci.

#### EXEMPLE II

Dans cet Exemple, on mesure l'efficacité du catalyseur en fonction de l'oxydation des composés.

On opère comme dans l'Exemple I, avec les catalyseurs C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> et on suit la formation de sulfones et sulfoxydes par rapport aux composés dibenzothiophènes, notamment le benzothiophène (BT), le dibenzothiophène (DBT) et le 4,6 diméthyldibenzothiophène (DMBT), par chromatographie gazeuse équipée d'un détecteur spécifique de soufre (méthode SIEVERS).

Le Tableau III ci-après rassemble les résultats obtenus.

TABLEAU III

Catalyseur	Concentration oxydant (eqS)	% Oxydation en sulfone		
		BT	DBT	DMBT
C <sub>1</sub>	3	80	78	81
C <sub>2</sub>	3	90	95	93
C <sub>3</sub>	3	88	92	89
C <sub>4</sub>	3	96	99	95
C <sub>5</sub>	3	85	87	88
C <sub>6</sub>	3	92	94	93

Ces résultats montrent qu'il y a conversion d'au moins 80 % des dérivés thiophéniques réfractaires en sulfones, avec des catalyseurs constitués du seul support, et de plus de 90%, avec des catalyseurs constitués de supports et d'au moins un métal sous forme d'oxyde métallique inséré dans le réseau du support ou déposé sur le support.

### Exemple III

Le présent exemple vise à montrer, parallèlement à l'oxydation, l'effet en fonction du temps de l'adsorption des composés sulfones et sulfoxydes sur les séquences oxydation/adsorption et régénération, et l'efficacité de l'opération de régénération par rapport à l'oxydation/adsorption.

On opère avec le catalyseur C<sub>3</sub> dans les conditions opératoires décrites de l'exemple I sur un distillat moyen contenant 44 ppm de soufre après hydrotraitement, et en présence de 600 ppm de tBHP.

Les résultats de l'oxydation/adsorption sont donnés dans la figure 3-1, lorsque le catalyseur est frais. Après deux jours, la teneur en soufre total dans les hydrocarbures remonte sensiblement à la valeur initiale, en l'absence du traitement selon l'invention.

Les résultats de la figure 3-2 correspondent au suivi de la teneur en soufre de ces mêmes hydrocarbures lorsqu'on a utilisé ce même catalyseur C<sub>3</sub> régénéré par combustion. Les résultats obtenus sur un catalyseur frais sont quasi-identiques à ceux obtenu sur ce même catalyseur régénéré.

Ces deux courbes montrent l'intérêt du procédé de l'invention qui propose un fonctionnement alternatif du même catalyseur en oxydation/adsorption ou en régénération, le temps de l'oxydation/adsorption devant naturellement être adapté au taux de soufre.

## REVENDEICATIONS

1 - Procédé de désulfuration sélective des dérivés thiophéniques  
contenus dans les hydrocarbures issus de la distillation du pétrole brut,  
raffinés ou non, consistant à oxyder les atomes de soufre thiophénique  
5 en sulfones en présence d'un agent oxydant et à séparer les composés  
sulfonés des dits hydrocarbures, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il  
comprend au moins une première étape d'oxydation/adsorption par  
catalyse hétérogène des composés soufrés, en milieu organique, à une  
10 température d'au moins 40°C, en présence d'un oxydant organique de  
la famille des peroxydes et des peracides et en présence d'un catalyseur  
de surface spécifique supérieure à 100 m<sup>2</sup>/g et de porosité variant de  
0,2 à 4ml/g, et une seconde étape de régénération du catalyseur utilisé,  
l'étape de régénération succédant toujours à l'étape  
d'oxydation/adsorption.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les  
étapes d'oxydation/adsorption et de régénération sont effectuées  
successivement dans le même réacteur sur le même catalyseur.

3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les  
étapes d'oxydation/adsorption et de régénération sont effectuées  
20 simultanément dans des réacteurs (1, 2) disposés en parallèle et  
fonctionnant en alternance pour l'une et l'autre des étapes.

4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les  
étapes d'oxydation/adsorption et de régénération sont effectuées dans  
deux réacteurs à lits mobiles (20a, 20b) raccordés l'un à l'autre par le lit  
25 catalytique, l'un étant dédié à l'oxydation, l'autre à la régénération.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce  
que l'agent oxydant est choisi dans le groupe constitué par les  
peroxydes organiques, les hydroperoxydes organiques et les peracides.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce  
30 que le catalyseur comprend un support choisi dans le groupe constitué  
par les silices, les alumines, les zircons, les aluminosilicates amorphes  
ou cristallins, les aluminophosphates, les solides mésoporeux, les  
charbons actifs, les argiles et leurs mélanges.

7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le  
35 catalyseur contient au moins un métal choisi dans le groupe constitué  
par le titane, le zirconium, le vanadium, le chrome, le molybdène, le fer,

le manganèse et le tungstène, ce métal étant introduit dans le réseau du support ou déposé sous forme d'oxyde sur le support.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le catalyseur contient de 0 à 30% en poids et, de préférence, de 0 à 20% en poids de métal sous forme d'oxyde.

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le catalyseur est constitué d'au moins un support choisi parmi l'alumine gamma, la silice et les solides mésoporeux siliciques et silicoaluminés.

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le catalyseur supporté est choisi parmi les catalyseurs contenant du tungstène sur un support choisi parmi les silices et les aluminés, seules ou en mélange.

11 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le rapport molaire oxydant/soufre total dans les hydrocarbures varie de 2 à 20, et de préférence de 2 à 6.

12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'oxydant est un composé de formule générale  $R_1OOR_2$ , dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  sont choisis identiques ou différents dans le groupe constitué par l'atome d'hydrogène et les groupements alkyle, linéaires ou ramifiés, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,  $R_1$  et  $R_2$  ne pouvant être simultanément l'hydrogène.

13 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'oxydant est choisi dans le groupe constitué par le tertio-butyl hydroperoxyde et le ditertio-butyl peroxyde.

14 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'oxydant est un peracide de formule  $R_3COOOH$ , dans laquelle  $R_3$  est l'hydrogène ou un groupement alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.

15 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'oxydant est choisi dans le groupe constitué par l'acide peracétique, l'acide performique et l'acide perbenzoïque.

16 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que l'étape de régénération du catalyseur consiste à éliminer les dépôts formés par lavage ou par combustion.

17 - Dispositif pour la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 16, ce dispositif comprenant au moins un premier

5 réacteur contenant un catalyseur d'oxydation et comportant des conduites d'arrivée des hydrocarbures et de l'oxydant et une conduite de sortie des hydrocarbures désulfurés, et un deuxième réacteur comprenant des conduites d'arrivée de solvant ou de gaz oxydant du catalyseur, en vue de régénérer celui-ci, et une conduite de sortie des gaz de combustion.

10 18 - Dispositif selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il comprend deux réacteurs à lits fixe (1, 2) comprenant des moyens communs d'introduction des effluents dans les réacteurs et un circuit de distribution des flux d'hydrocarbures, des oxydants et des effluents de régénération de l'un ou l'autre des réacteurs, selon le mode de fonctionnement en oxydation ou en régénération de celui-ci.

15 19 - Dispositif selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il comprend au moins deux réacteurs à lits mobiles (20a, 20b) disposés en série, l'un fonctionnant en mode oxydation l'autre en mode régénération, et une boucle de circulation du catalyseur ramenant le catalyseur régénéré dans le réacteur d'oxydation.

20 20 - Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 16 à la désulfuration des gazoles hydrotraités, des kérosènes et des essences, notamment des essences issues du craquage catalytique.

1/3

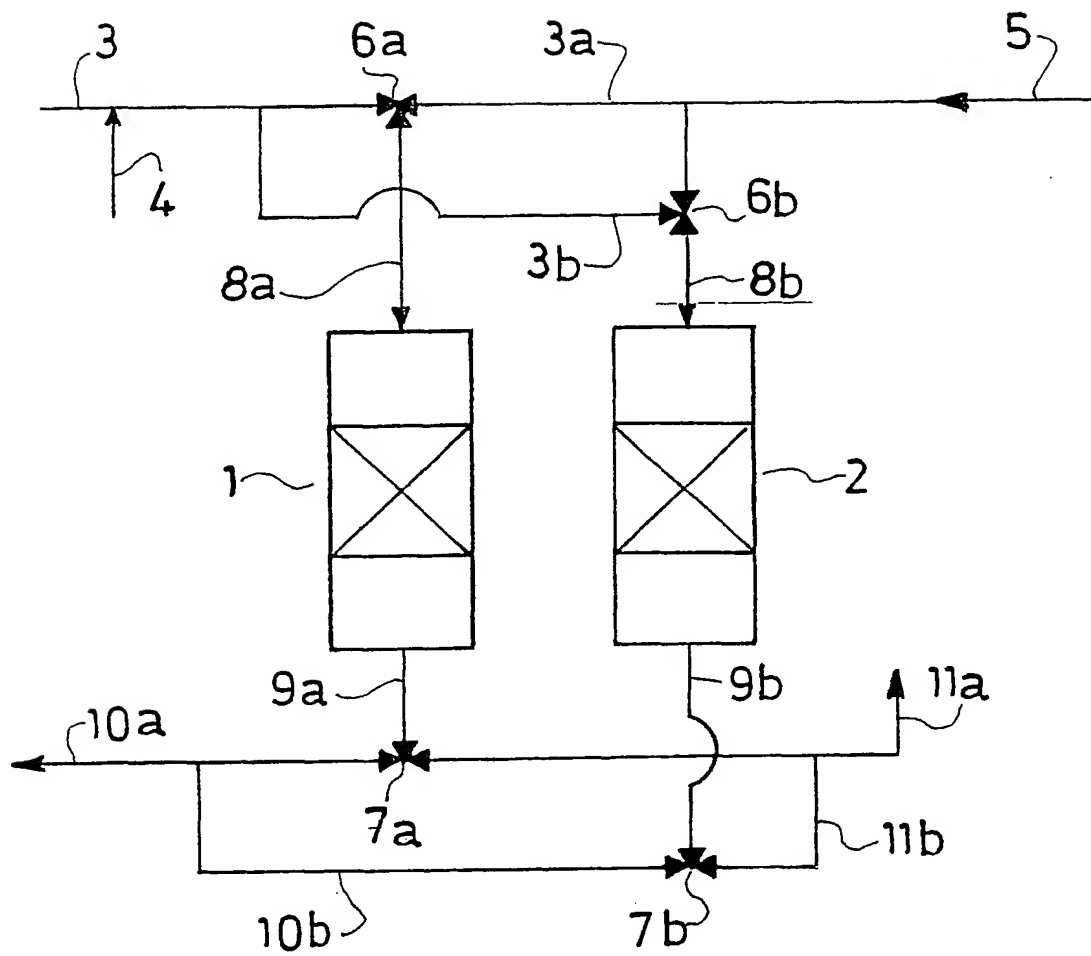


FIG.1

2/3

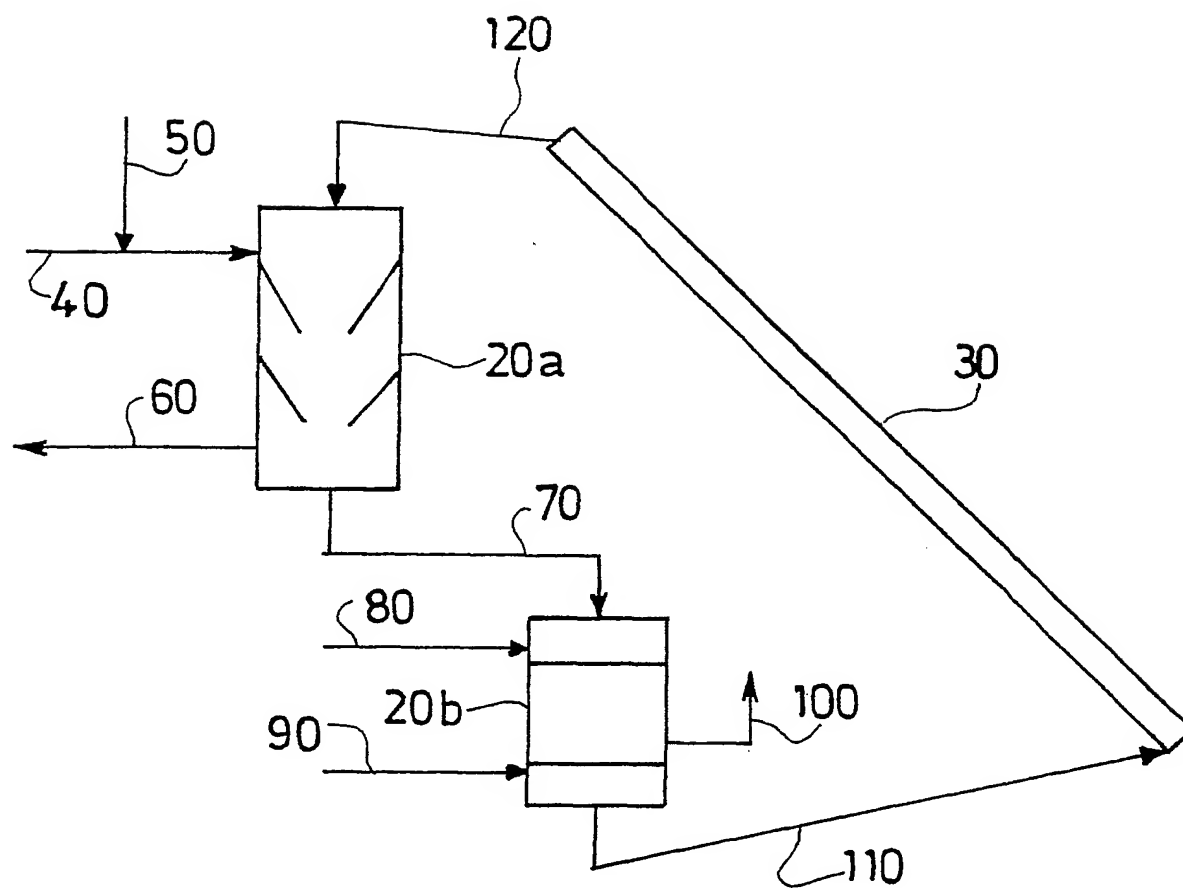


FIG.2

3/3

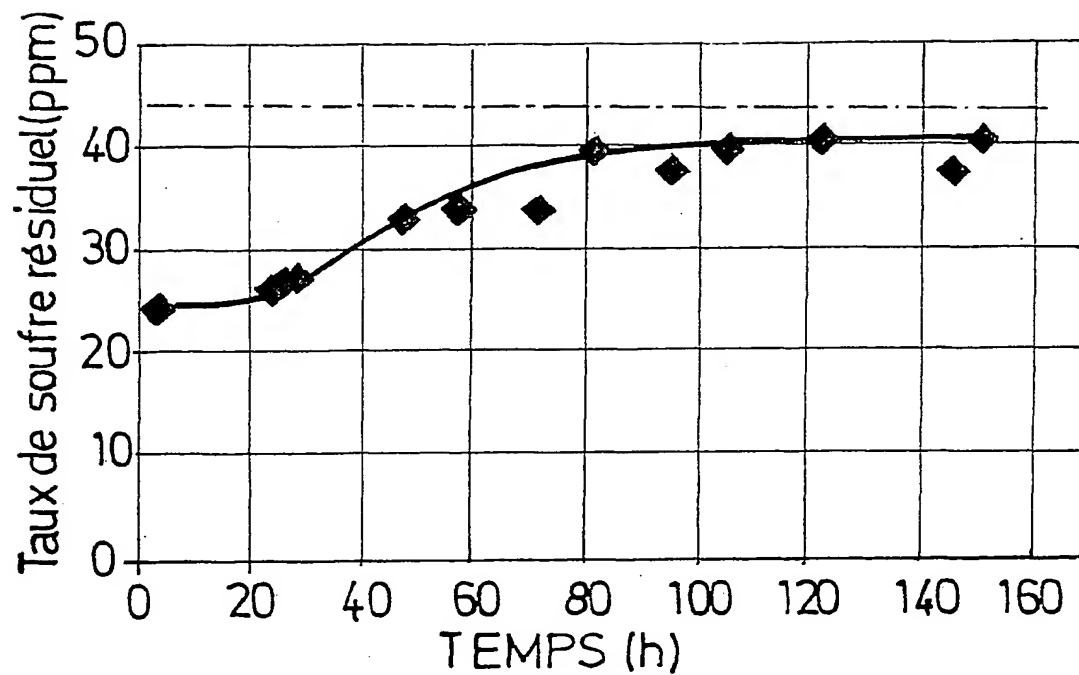


FIG.3.1

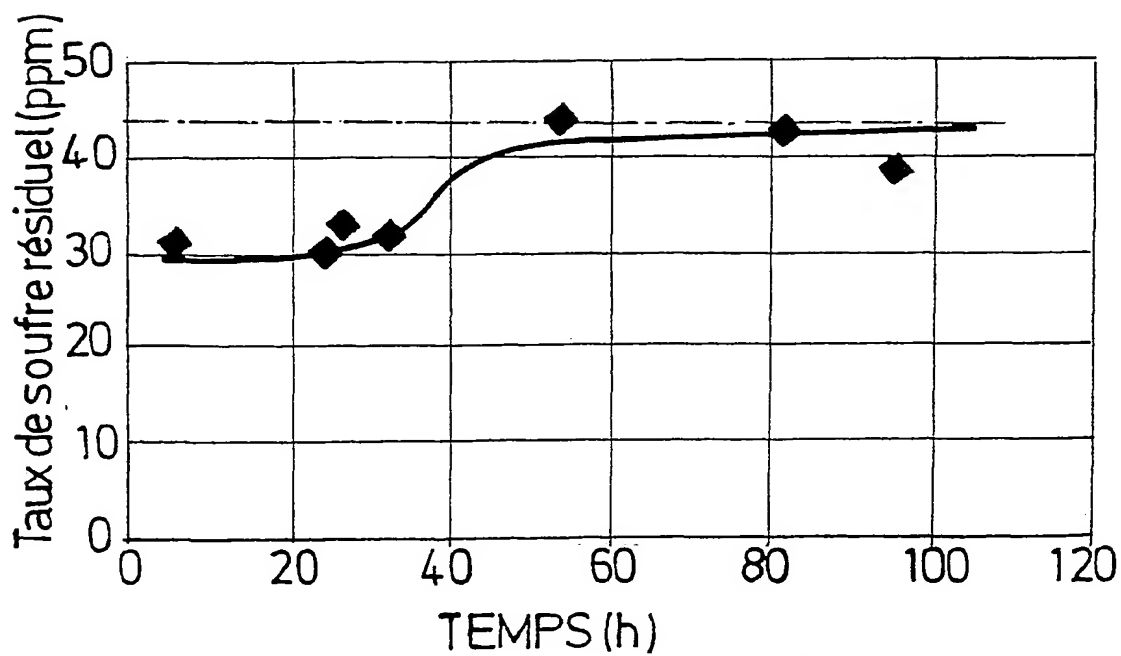


FIG.3.2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Application No

PCT/FR 01/04090

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C10G27/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 01 48119 A (BERNARD JEAN RENE ; FAJULA FRANCOIS (FR); RABION ALAIN (FR); ELF AN) 5 July 2001 (2001-07-05) the whole document	1,5-17, 20
A	US 3 565 793 A (HERBSTMAN SHELDON ET AL) 23 February 1971 (1971-02-23) the whole document	1,5-17, 20
A	WO 00 47696 A (ABBOTT PETER EDWARD JAMES ; ICI PLC (GB); HANCOCK FREDERICK ERNEST) 17 August 2000 (2000-08-17) the whole document	1,5-17, 20
A	US 4 051 014 A (MASOLOGITES GEORGE P) 27 September 1977 (1977-09-27) the whole document	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 May 2002

Date of mailing of the international search report

27/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2200 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Herdt, 0

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter: Application No

PCT/FR 01/04090

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0148119	A	05-07-2001	FR WO 2802939 A1 0148119 A1	29-06-2001 05-07-2001
US 3565793	A	23-02-1971	NONE	
WO 0047696	A	17-08-2000	AU WO 3062200 A 0047696 A1	29-08-2000 17-08-2000
US 4051014	A	27-09-1977	CA GB JP 1023678 A1 1459775 A 49103903 A	03-01-1978 31-12-1976 02-10-1974

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den internationale No  
PCT/FR 01/04090

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C10G27/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C10G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, A	WO 01 48119 A (BERNARD JEAN RENE ; FAJULA FRANCOIS (FR); RABION ALAIN (FR); ELF AN) 5 juillet 2001 (2001-07-05) le document en entier	1,5-17, 20
A	US 3 565 793 A (HERBSTMAN SHELDON ET AL) 23 février 1971 (1971-02-23) le document en entier	1,5-17, 20
A	WO 00 47696 A (ABBOTT PETER EDWARD JAMES ; ICI PLC (GB); HANCOCK FREDERICK ERNEST) 17 août 2000 (2000-08-17) le document en entier	1,5-17, 20
A	US 4 051 014 A (MASOLOGITES GEORGE P) 27 septembre 1977 (1977-09-27) le document en entier	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 mai 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/05/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

De Herdt, O

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem internationale No  
PCT/FR 01/04090

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0148119	A	05-07-2001	FR 2802939 A1 WO 0148119 A1	29-06-2001 05-07-2001
US 3565793	A	23-02-1971	AUCUN	
WO 0047696	A	17-08-2000	AU 3062200 A WO 0047696 A1	29-08-2000 17-08-2000
US 4051014	A	27-09-1977	CA 1023678 A1 GB 1459775 A JP 49103903 A	03-01-1978 31-12-1976 02-10-1974

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**